

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140568

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl.

C22C 9/04  
B21C 23/00  
C22F 1/08  
// C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00

(21)Application number : 09-326997

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1997

(72)Inventor : MATSUBARA RYUJI  
ASHIE NOBUYUKI  
NAKAMURA KATSUAKI

(54) PRODUCTION OF BRASS, BRASS, PRODUCTION OF METALLIC MATERIAL, AND METALLIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To refine grain size by applying extrusion in two times to a brass rod stock of specific composition and also regulating reduction of area to a specific value or above.

SOLUTION: Dynamic recrystallization is allowed to occur in a brass rod stock having 37-46 wt.% apparent Zn content by means of extrusion to refine grain size. Then, dynamic recrystallization is allowed to occur by similar extrusion to refine grain size. The reduction of area by the two-time extrusion is regulated to  $\geq 90\%$ . Resultantly, extrusion pressure per time can be minimized. It is preferable to perform extrusion at 400-650° C. As to the time interval between the first extrusion and the second extrusion, a time not shorter than that capable of covering a slight time lag until the above dynamic recrystallization is completed suffices, and it must not be longer than is needed in order to prevent the occurrence of grain growth. When the average grain size of the brass rod stock is  $\leq 50 \mu\text{m}$ , the brass having  $\leq 15 \mu\text{m}$  average grain size can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140568

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
 C 2 2 C 9/04  
 B 2 1 C 23/00  
 C 2 2 F 1/08  
 // C 2 2 F 1/00

識別記号

6 3 0

F I

C 2 2 C 9/04  
 B 2 1 C 23/00  
 C 2 2 F 1/08  
 1/00

A

K

6 3 0 J

6 3 0 K

審査請求 未請求 請求項の数31 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-326997

(22) 出願日 平成9年(1997)11月11日

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 松原 隆二

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 芦江 伸之

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 中村 克昭

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 黄銅の製造方法、黄銅、金属材料の製造方法、金属材料

## (57) 【要約】

【課題】 結晶粒径微細化のための押し出し成形方法を改良する。

【解決手段】 動的再結晶を生じさせて結晶粒径を微細化する複数の押し出し工程を有し、この複数の押し出し工程を併せた断面減少率を90%することにより、平均結晶粒径を15 $\mu$ m以下にするとともに、1回あたりの押し出し圧力を可及的に小さくし、かつ押し出し後に動的再結晶を継続する機会が複数回あって押し出し成形時の結晶粒径微細化を効率良く行うことができる。

	初期直径	1回目の押し出し後の直径	2回目の押し出し後の直径	1、2回目の押し出し後の断面減少率	2回目の押し出し後の平均結晶粒径
実施例1	$\phi 170$ mm	$\phi 100$ mm	$\phi 50$ mm	90%	15 $\mu$ m
実施例2	$\phi 170$ mm	$\phi 100$ mm	$\phi 45$ mm	93%	18 $\mu$ m
実施例3	$\phi 170$ mm	$\phi 100$ mm	$\phi 30$ mm	97%	10 $\mu$ m
実施例4	$\phi 170$ mm	$\phi 100$ mm	$\phi 15$ mm	99%	8 $\mu$ m

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 見掛け上のZn含有量が37～46wt%の黄銅棒材を準備する第1の工程と、

この第1の工程で準備された黄銅棒材に対して、押し出し成形により動的再結晶を生じさせ、結晶粒径を微細化する第2の工程と、

この第2の工程を経た黄銅棒材を準備する第3の工程と、

この第3の工程で準備された黄銅棒材に対して、押し出し成形により動的再結晶を生じさせ、結晶粒径を微細化する第4の工程とを有するとともに、  
前記第2、第4の工程を併せた断面減少率が90%以上である黄銅の製造方法。

【請求項2】 前記第2、第4の工程では、400～650度の温度範囲で押し出し成形してなる請求項1記載の黄銅の製造方法。

【請求項3】 前記第3の工程では、前記第2の工程から前記第4の工程にかけて前記温度範囲を維持してなる請求項2記載の黄銅の製造方法。

【請求項4】 前記第3の工程では、前記第2の工程終了後、前記温度範囲以下の温度まで冷却し、その後前記温度範囲まで加熱してなる請求項2記載の黄銅の製造方法。

【請求項5】 前記第2の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が、0.4K/sec以上である請求項4記載の黄銅の製造方法。

【請求項6】 前記第4の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が、0.4K/sec以上である請求項1～5の何れか記載の黄銅の製造方法。

【請求項7】 前記第1の工程で準備した前記黄銅棒材の平均結晶粒径が50μm以下である請求項1～6の何れか記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、平均結晶粒径が15μm以下である黄銅。

【請求項8】 前記第2、第4の工程を併せた断面減少率が97%以上であって、平均結晶粒径が10μm以下である請求項7記載の黄銅。

【請求項9】 請求項6記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、熱間又は温間加工の温度域で、α+β相、β相の面積比率が30～80%、平均結晶粒径が15μm以下、好ましくは10μm以下であって、α、β相が均一に分散している結晶構造を有する黄銅。

【請求項10】 請求項6記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、熱間又は温間加工の温度域、好ましくは480～750℃の温度域で、

0.00083/secの歪み速度で160%の歪みを与えて破損の無いこと、

0.0083/secの歪み速度で50%の歪みを与えて破損の無いこと、

0.083/secの歪み速度で30%の歪みを与えて

破損の無いこと、

の少なくとも一つの特性を満たす黄銅。

【請求項11】 請求項6記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、α+β相、β相の面積比率が15%以上、好ましくは20%以上であるとともに、α、β相の平均結晶粒径が15μm以下、好ましくは10μm以下の結晶構造を有する黄銅。

【請求項12】 請求項6記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、

円筒形試料を14%アンモニア水溶液上のアンモニア雰囲気中に荷重を加えながら24時間暴露したとき、前記試料が割れない最大応力が180N/mm<sup>2</sup>以上の特性、

日本工業規格JIS C-3604に従う快削黄銅棒を基準とした切削抵抗指数が80以上、かつ0.2%耐力又は降伏応力が250N/mm<sup>2</sup>以上の特性、の2つの特性のうち、少なくとも1つの特性を満たす黄銅。

【請求項13】 前記第1の工程で準備した黄銅棒材が、Snを0.9～7wt%含有してなる請求項1～6の何れか記載の黄銅の製造方法。

【請求項14】 請求項6かつ13記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、

熱間又は温間加工の温度域、又は300～500℃、好ましくは400～500℃の温度域で、

α+β+γ相、α相の面積比率が44～65%、β相の面積比率が10～55%、γ相の面積比率が1～25%、α、β、γ相の平均結晶粒径が15μm以下、好ましくは10μm以下であって、α、β、γ相が分散して存在する結晶構造を有する黄銅。

【請求項15】 請求項6かつ13記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、

450℃において、

0.00083/secの歪み速度で50%の歪みを与えて破損の無いこと、

0.0083/secの歪み速度で25%の歪みを与えて破損の無いこと、

0.083/secの歪み速度で30%の歪みを与えて破損の無いこと、

の少なくとも一つの特性を満たす黄銅。

【請求項16】 前記第4の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が、5～1000K/secである請求項13記載の黄銅の製造方法。

【請求項17】 請求項16記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、α+β相、β相の面積比率が15%以上、好ましくは20%以上であるとともに、α、β相の平均結晶粒径が15μm以下、好ましくは10μm以下であって、β相中のSn濃度が1.5wt%以上の結晶構造を有する黄銅。

【請求項18】 前記第4の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が、0.4～5K/secである

請求項13記載の黄銅の製造方法。

【請求項19】 請求項18記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、 $\alpha + \gamma$ 相、 $\gamma$ 相の面積比率が3~30%、好ましくは5~30%であるとともに、 $\alpha$ 相の平均結晶粒径が15 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以下、 $\gamma$ 相の平均結晶粒径（短径）が8 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下であって、さらには $\gamma$ 相中のSn濃度が8wt%以上であって、 $\alpha$ 相の粒界に $\gamma$ 相が散在している結晶構造を有する黄銅。

【請求項20】 前記第4の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が、0.4~10K/secである請求項13記載の黄銅の製造方法。

【請求項21】 請求項20記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、 $\alpha + \beta + \gamma$ 相、 $\alpha$ 相の面積比率が40~94%、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相の面積比率が共に3~30%であるとともに、 $\alpha$ 、 $\beta$ 相の平均結晶粒径が15 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以下、 $\gamma$ 相の平均結晶粒径（短径）が8 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下であって、さらには $\gamma$ 相中のSn濃度が8wt%以上であって、 $\gamma$ 相が $\beta$ 相を包囲している結晶構造を有する黄銅。

【請求項22】 請求項6かつ13記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、円筒形試料を14%アンモニア水溶液上のアンモニア雰囲気中に荷重を加えながら24時間暴露したとき、前記試料が割れない最大応力が180N/mm<sup>2</sup>以上の特性を満たす黄銅。

【請求項23】 請求項6かつ13記載の黄銅の製造方法を経た黄銅であって、0.2%耐力又は降伏応力が250N/mm<sup>2</sup>以上の特性、日本工業規格JIS C-3604に従う快削黄銅棒を基準とした切削抵抗指数が80以上の特性、日本伸銅協会技術標準JBMA T-303に従う脱亜鉛腐食試験を行なったとき、最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と平行な場合には最大脱亜鉛深さ100 $\mu\text{m}$ 以下又は最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と直角な場合には最大脱亜鉛深さ70 $\mu\text{m}$ 以下の耐食性を満たす特性、の3つの特性のうち、少なくとも2つの特性を満たす黄銅。

【請求項24】 動的再結晶を生じさせて結晶粒径を微細化する複数の押し出し工程を有し、この複数の押し出し工程を併せた断面減少率が90%以上である金属材料の製造方法。

【請求項25】 前記複数の押し出し工程間の工程では、前記複数の押し出し工程時の温度範囲を維持してなる請求項24記載の金属材料の製造方法。

【請求項26】 前記複数の押し出し工程間の工程では、前記複数の押し出し工程時の温度範囲以下の温度まで冷却し、その後前記温度範囲まで加熱してなる請求項

24記載の金属材料の製造方法。

【請求項27】 金属材料が銅合金である請求項24~26の何れか記載の金属材料の製造方法。

【請求項28】 金属材料が黄銅である請求項27記載の金属材料の製造方法。

【請求項29】 金属材料が、見掛け上のZn含有量が37~46wt%の黄銅である請求項28記載の金属材料の製造方法。

【請求項30】 前記複数の押し出し工程前に準備した金属材料の平均結晶粒径が50 $\mu\text{m}$ 以下である請求項29記載の金属材料の製造方法を経た金属材料であって、平均結晶粒径が15 $\mu\text{m}$ 以下である金属材料。

【請求項31】 前記複数の押し出し工程を併せた断面減少率が97%以上であって、平均結晶粒径が10 $\mu\text{m}$ 以下である請求項30記載の金属材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属材料の製造方法、金属材料、特に黄銅の製造方法、黄銅に関する。

【0002】

【従来の技術】本出願人は、加工時の特性である熱間延性、切削性に優れた黄銅材料、製品使用時の特性である耐食性、耐SCC性、強度に優れた黄銅材料について、PCT/JP97/03152にて先に提案している。

【0003】そして、このような特性を得るための実施形態としては、結晶粒径の適正化、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相の面積比率、配置の適正化等の緻密な制御を行っており、結晶粒径の適正化のための実現手段として、押し出し成形時の断面減少率制御を提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、結晶粒径微細化のための押し出し成形方法を改良するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明に従う黄銅の製造方法は、見掛け上のZn含有量が37~46wt%の黄銅棒材を準備する第1の工程と、この第1の工程で準備された黄銅棒材に対して、押し出し成形により動的再結晶を生じさせ、結晶粒径を微細化する第2の工程と、この第2の工程を経た黄銅棒材を準備する第3の工程と、この第3の工程で準備された黄銅棒材に対して、押し出し成形により動的再結晶を生じさせ、結晶粒径を微細化する第4の工程とを有するとともに、第2、第4の工程を併せた断面減少率が90%以上であることを特徴とし、1回の押し出し成型工程にて断面減少率が90%以上にする場合に比べて、以下の長所を有する。

【0006】すなわち、1回の押し出し成型工程で断面減少率を90%以上にするには、かなりの押し出し圧力が必要であるが、本発明のように2回の押し出し工程に分ければ、1回あたりの押し出し圧力は小さくて済むの

10

20

30

40

50

である。

【0007】また、押し出し成形時の結晶粒径微細化の原理は、外力を受けた結晶組織の動的再結晶を利用したものであるが、外力を受けてから動的再結晶が完了するまで若干の時間遅れがあるため、実際には押し出し後も再結晶は継続している。本発明では、これに着目し、押し出し成形工程を2回にすることにより、押し出し後に再結晶を継続する機会を2回に増やしているのである。これによって結果的に小さい押し出し圧力での結晶粒径微細化が実現できる。

【0008】ここで、「見掛け上のZn含有量」という用語は、AをCu含有量〔wt%〕、BをZn含有量〔wt%〕、tを添加した第3元素（例えばSn）のZn当量、Qをその第3元素の含有量〔wt%〕としたとき、「 $\{(B+t \cdot Q)/(A+B+t \cdot Q)\} \times 100$ 」の意味で用いる。

【0009】尚、第2、第4の工程では、400～650℃の温度範囲で押し出し成形することが望ましい。これより高温域では、一旦微細化した結晶が押し出し成形後に粒成長を起こす可能性が高いからである。

【0010】第3の工程の実施形態としては、第2の工程から第4の工程にかけて400～650℃の温度範囲を維持することにより、1つの製造設備内で第2、第4の工程の2回の押し出し成形を引き続いて行うことができる。この場合、第2、第4の工程間の時間は、前述した動的再結晶が完了するまでの若干の時間遅れ以上を満たしておけばよく、粒成長を防止するため必要以上に長い時間を空ける必要はない。

【0011】第3の工程の他の実施形態としては、第2の工程終了後400～650℃の温度範囲以下の温度まで冷却し、その後この温度範囲まで加熱することもできるが、これは異なる設備で2回押し出し成形を行う場合や、異なるメーカーにて各々押し出し成形を行う場合に好適である。

【0012】このように第2の工程後に冷却する場合は、第2の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が、0.4 K/sec以上であることが望ましい。なぜならば、冷却速度が遅いと冷却中に結晶粒径が粗大化するからである。同様に第4の工程後は、第4の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が、0.4 K/sec以上であることが望ましい。

【0013】以上示した黄銅の製造方法を用いると、第1の工程で準備した黄銅棒材の平均結晶粒径が50μm以下の場合、平均結晶粒径が15μm以下の黄銅を得ることができるが、第2、第4の工程を併せた断面減少率を97%以上にする、平均結晶粒径が10μm以下の黄銅を得ることができる。

【0014】具体的な結晶構造としては、再加熱後の熱間又は温間加工の温度域で、α+β相、β相の面積比率が30～80%、平均結晶粒径が15μm以下、好まし

くは10μm以下であって、α、β相が均一に分散している結晶構造を実現することができる。この結晶構造によれば、熱間又は温間加工の温度域、好ましくは480～750℃の温度域で、0.00083/secの歪み速度で160%の歪みを与えて破損の無いこと、0.0083/secの歪み速度で50%の歪みを与えて破損の無いこと、0.083/secの歪み速度で30%の歪みを与えて破損の無いこと、の少なくとも一つの特性を満たすことができる。

- 10 【0015】具体的な結晶構造の他の実施形態としては、α+β相、β相の面積比率が15%以上、好ましくは20%以上であるとともに、α、β相の平均結晶粒径が15μm以下、好ましくは10μm以下の結晶構造を実現することができる。この結晶構造によれば、円筒形試料を14%アンモニア水溶液上のアンモニア雰囲気中に荷重を加えながら24時間暴露したとき、前記試料が割れない最大応力が180N/mm<sup>2</sup>以上の特性、日本工業規格JIS C-3604に従う快削黄銅棒を基準とした切削抵抗指数が80以上、かつ0.2%耐力又は降伏応力が250N/mm<sup>2</sup>以上の特性、の2つの特性のうち、少なくとも1つの特性を満たすことができる。

【0016】また、以上の黄銅の製造方法にて、第1の工程で準備した黄銅棒材がSnを0.9～7wt%含有する場合には、再加熱後の熱間又は温間加工の温度域、又は300～500℃、好ましくは400～500℃の温度域で、α+β+γ相、α相の面積比率が44～65%、β相の面積比率が10～55%、γ相の面積比率が1～25%、α、β、γ相の平均結晶粒径が15μm以下、好ましくは10μm以下であって、α、β、γ相が分散して存在する結晶構造を実現することができる。この結晶構造によれば、450℃において、0.00083/secの歪み速度で50%の歪みを与えて破損の無いこと、0.0083/secの歪み速度で25%の歪みを与えて破損の無いこと、0.083/secの歪み速度で30%の歪みを与えて破損の無いこと、の少なくとも一つの特性を満たすことができる。

【0017】特に、第4の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が5～1000K/secである場合には、α+β相、β相の面積比率が15%以上、好ましくは20%以上であるとともに、α、β相の平均結晶粒径が15μm以下、好ましくは10μm以下であって、β相中のSn濃度が1.5wt%以上の結晶構造を実現できる。

【0018】また、第4の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が0.4～5K/secの場合には、α+γ相、γ相の面積比率が3～30%、好ましくは5～30%であるとともに、α相の平均結晶粒径が15μm以下、好ましくは10μm以下、γ相の平均結晶粒径（短径）が8μm以下、好ましくは5μm以下であって、さらにはγ相中のSn濃度が8wt%以上であっ

て、 $\alpha$ 相の粒界に $\gamma$ 相が散在している結晶構造を実現できる。

【0019】さらに、第4の工程終了後の400℃以下になるまでの冷却速度が0.4~10K/secである場合には、 $\alpha+\beta+\gamma$ 相、 $\alpha$ 相の面積比率が40~94%、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相の面積比率が共に3~30%であるとともに、 $\alpha$ 、 $\beta$ 相の平均結晶粒径が15 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下、 $\gamma$ 相の平均結晶粒径（短径）が8 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下であって、さらには $\gamma$ 相中のSn濃度が8wt%以上であって、 $\gamma$ 相が $\beta$ 相を包囲している結晶構造を実現できる。

【0020】以上の結晶構造によれば、円筒形試料を14%アンモニア水溶液上のアンモニア雰囲気中に荷重を加えながら24時間暴露したとき、前記試料が割れない最大応力が180N/mm<sup>2</sup>以上の特性を満たすことができる。

【0021】また、0.2%耐力又は降伏応力が250N/mm<sup>2</sup>以上の特性、日本工業規格JIS C-3604に従う快削黄銅棒を基準とした切削抵抗指数が80以上の特性、日本伸銅協会技術標準JBMA T-303に従う脱亜鉛腐食試験を行なったとき、最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と平行な場合には最大脱亜鉛深さ100 $\mu$ m以下又は最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と直角な場合には最大脱亜鉛深さ70 $\mu$ m以下の耐食性を満たす特性、の3つの特性のうち、少なくとも2つの特性を満たすこともできる。

【0022】本発明は、また、動的再結晶を生じさせて結晶粒径を微細化する複数の押し出し工程を有し、この複数の押し出し工程を併せた断面減少率が90%以上である金属材料の製造方法を提供する。

【0023】これによると、押し出し工程分割により1回あたりの押し出し圧力を可及的に小さくするばかりか、押し出し後に動的再結晶を継続する機会を複数回に増やして、押し出し成形時の結晶粒径微細化を効率良く行うことができる。

【0024】好適な実施形態としては、複数の押し出し工程間の工程では、複数の押し出し工程時の温度範囲を維持することにより、単一の設備で効率良く押し出し工程を行うことができる。

【0025】他の実施形態としては、複数の押し出し工程間の工程では、複数の押し出し工程時の温度範囲以下の温度まで冷却し、その後この温度範囲まで加熱することにより、異なる設備で2回押し出し成形を行う場合や、異なるメーカーにて各々押し出し成形を行う場合に好適である。

【0026】金属材料の実施形態としては、銅合金、特に黄銅が好適であるが、さらには見掛け上のZn含有量が37~46wt%の黄銅が好適である。

【0027】金属材料が黄銅の場合には、具体的には、複数の押し出し工程前に準備した金属材料の平均結晶粒

径が50 $\mu$ m以下である場合には、平均結晶粒径が15 $\mu$ m以下の結晶構造が実現でき、複数の押し出し工程を併せた断面減少率が97%以上になると、平均結晶粒径が10 $\mu$ m以下の結晶構造が実現できるのである。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を以下詳説する。図1は、実施例1~4を2段階に押し出し成形する場合の断面減少率に対する平均結晶粒径の関係を示している。実施例1~4全てについて、組成比は、Cu...58.3wt%、Sn...1.87wt%、Pb...1.91wt%、Zn...残部であり、押し出し成形前の平均結晶粒径は50 $\mu$ mである。また、2段階の押し出し成形中は400~650℃の温度範囲に維持した。

【0029】以上の実施例1~4について、断面減少率に対する平均結晶粒径の関係は、1回の押し出し成形で行ったものと変わらないが、異なるのは、1段目の押し出し時の断面減少率が66%、1段目の押し出し時の断面減少率が75~85%と1回あたりの断面減少率が小さい点である。

【0030】これによると、押し出し工程分割により1回あたりの押し出し圧力を可及的に小さくするばかりか、押し出し後に動的再結晶を継続する機会を複数回に増やして、押し出し成形時の結晶粒径微細化を効率良く行うことができるのである。

【0031】尚、2段目の押し出し後には、400℃以下になるまでの冷却速度が0.4K/sec以上で冷却することが望ましい。なぜならば、冷却速度が遅いと冷却中に結晶粒径が粗大化するからである。

【0032】また、各実施例では冷却による結晶粒径微細化の際、同時に $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相の結晶比率制御や、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相中のSn濃度制御を行うことにより、切削性、耐食性、耐SCC性、強度等に優れた結晶構造を実現できる。このような結晶構造のいくつかの例を以下に示す。

【0033】尚、組成比は、上記具体的数値に限定されず、見掛け上のZn含有量が37~46wt%の黄銅を用いた例を示す。ここで、「見掛け上のZn含有量」という用語は、AをCu含有量〔wt%〕、BをZn含有量〔wt%〕、tを添加した第3元素（例えばSn）のZn当量、Qをその第3元素の含有量〔wt%〕としたとき、「{(B+t·Q)/(A+B+t·Q)}×100」の意味で用いる。

【0034】〔結晶構造1〕再加熱後の熱間又は温間加工の温度域で、 $\alpha+\beta$ 相、 $\beta$ 相の面積比率が30~80%、平均結晶粒径が15 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下であって、 $\alpha$ 、 $\beta$ 相が均一に分散している結晶構造を実現することができる。この結晶構造によれば、熱間又は温間加工の温度域、好ましくは480~750℃の温度域で、0.00083/secの歪み速度で160%の歪みを与えて破損の無いこと、0.0083/secの歪み速度で50%の歪みを与えて破損の無いこ

10

20

30

40

50

と、 $0.083/\text{sec}$ の歪み速度で30%の歪みを与えて破損の無いこと、の少なくとも一つの特性を満たすことができる。尚、この特性についての試験片の形状、寸法（標点間距離12mm、外径 $\phi 2.5\text{mm}$ ）を図2に、試験条件を図3に示す。使用した引っ張り試験機は機械式を用い、加熱は電気ヒータで、雰囲気は大気中とした。

【0035】〔結晶構造2〕  $\alpha+\beta$ 相、 $\beta$ 相の面積比率が15%以上、好ましくは20%以上であるとともに、 $\alpha$ 、 $\beta$ 相の平均結晶粒径が $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下の結晶構造を実現することができる。この結晶構造によれば、(1)円筒形試料を14%アンモニア水溶液上のアンモニア雰囲気中に荷重を加えながら24時間暴露したとき、前記試料が割れない最大応力が $180\text{N}/\text{mm}^2$ 以上の特性、(2)日本工業規格JIS C-3604に従う快削黄銅棒を基準とした切削抵抗指数が80以上、かつ0.2%耐力又は降伏応力が $250\text{N}/\text{mm}^2$ 以上の特性、の2つの特性のうち少なくとも1つの特性を満たすことができる。

【0036】このうち切削抵抗指数について図4を用いて詳説すると、切削試験では、旋盤で丸棒状の試料1の周囲を $100[\text{m}/\text{min}]$ と $400[\text{m}/\text{min}]$ の2つの異なる速度で切削しつつ、主分力 $F_v$ を測定した。切削抵抗指数は、主分力に対する切削性が最も良いといわれる快削黄銅棒（日本工業規格JIS C-3604）の主分力の百分率である。（切削速度毎の切削抵抗指数を平均した。）

【0037】続いて、組成比として、見掛け上のZn含有量が37~46wt%で、Snを0.9~7wt%含有する黄銅を用いた例を示す。

【0038】〔結晶構造3〕 再加熱後の熱間又は温間加工の温度域、又は $300\sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400\sim 500^\circ\text{C}$ の温度域で、 $\alpha+\beta+\gamma$ 相、 $\alpha$ 相の面積比率が44~65%、 $\beta$ 相の面積比率が10~55%、 $\gamma$ 相の面積比率が1~25%、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相の平均結晶粒径が $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下であって、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相が分散して存在する結晶構造を実現することができる。この結晶構造によれば、 $450^\circ\text{C}$ において、 $0.00083/\text{sec}$ の歪み速度で50%の歪みを与えて破損の無いこと、 $0.083/\text{sec}$ の歪み速度で25%の歪みを与えて破損の無いこと、 $0.083/\text{sec}$ の歪み速度で30%の歪みを与えて破損の無いこと、の少なくとも一つの特性を満たすことができる。尚、この特性についての試験方法は、図2、図3に示したものと同一である。

【0039】〔結晶構造4〕 2段目の押し出し成形後の $400^\circ\text{C}$ 以下になるまでの冷却速度が $5\sim 1000\text{K}/\text{sec}$ である場合には、 $\alpha+\beta$ 相、 $\beta$ 相の面積比率が15%以上、好ましくは20%以上であるとともに、 $\alpha$ 、 $\beta$ 相の平均結晶粒径が $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは1

$0\mu\text{m}$ 以下であって、 $\beta$ 相中のSn濃度が1.5wt%以上の結晶構造を実現できる。

【0040】〔結晶構造5〕 2段目の押し出し成形後の $400^\circ\text{C}$ 以下になるまでの冷却速度が $0.4\sim 5\text{K}/\text{sec}$ の場合には、 $\alpha+\gamma$ 相、 $\gamma$ 相の面積比率が3~30%、好ましくは5~30%であるとともに、 $\alpha$ 相の平均結晶粒径が $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、 $\gamma$ 相の平均結晶粒径（短径）が $8\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であって、さらには $\gamma$ 相中のSn濃度が8wt%以上であって、 $\alpha$ 相の粒界に $\gamma$ 相が散在している結晶構造を実現できる。

【0041】〔結晶構造6〕 2段目の押し出し成形後の $400^\circ\text{C}$ 以下になるまでの冷却速度が $0.4\sim 10\text{K}/\text{sec}$ である場合には、 $\alpha+\beta+\gamma$ 相、 $\alpha$ 相の面積比率が40~94%、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相の面積比率が共に3~30%であるとともに、 $\alpha$ 、 $\beta$ 相の平均結晶粒径が $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、 $\gamma$ 相の平均結晶粒径（短径）が $8\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であって、さらには $\gamma$ 相中のSn濃度が8wt%以上であって、 $\gamma$ 相が $\beta$ 相を包囲している結晶構造を実現できる。

【0042】以上の結晶構造4~6によれば、円筒形試料を14%アンモニア水溶液上のアンモニア雰囲気中に荷重を加えながら24時間暴露したとき、前記試料が割れない最大応力が $180\text{N}/\text{mm}^2$ 以上の耐SCC性に優れた特性を満たすことができる。この耐SCC性試験は、図5に示すように、ガラスデジケータ2内で円筒状の試料3に垂直に荷重を加えた状態で、 $\text{NH}_3$ 蒸気雰囲気中に24時間暴露した後、割れの発生を調査した。

【0043】また、(1)0.2%耐力又は降伏応力が $250\text{N}/\text{mm}^2$ 以上の特性、(2)日本工業規格JIS C-3604に従う快削黄銅棒を基準とした切削抵抗指数が80以上の特性、(3)日本伸銅協会技術標準JBMA T-303に従う脱亜鉛腐食試験を行なったとき、最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と平行な場合には最大脱亜鉛深さ $100\mu\text{m}$ 以下又は最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と直角な場合には最大脱亜鉛深さ $70\mu\text{m}$ 以下の耐食性を満たす特性、の3つの特性のうち、少なくとも2つの特性を満たすこともできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る断面減少率に対する平均結晶粒径の関係

【図2】同実施形態の高温引っ張り試験片形状

【図3】同実施形態の高温引っ張り試験条件

【図4】同実施形態の切削試験の説明図

【図5】同実施形態の耐応力腐食割れ性試験の説明図

【符号の説明】

1…切削性試験用の試料

2…ガラスデジケータ

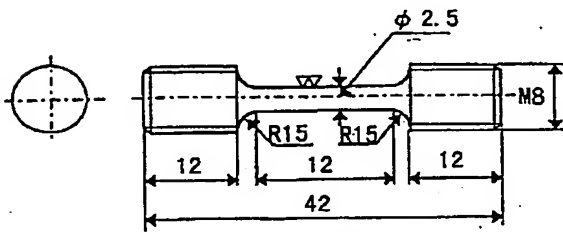
3…耐応力腐食割れ性試験用の試料



【図1】

	初期直径	1段目の押し出し後の 直径	2段目の押し出し後の 直径	1、2段目トータルでの 断面減少率	2段目の押し出し後の 平均結晶粒径
実施例1	φ170mm	φ100mm	φ50mm	90%	15μm
実施例2	φ170mm	φ100mm	φ45mm	93%	13μm
実施例3	φ170mm	φ100mm	φ30mm	97%	10μm
実施例4	φ170mm	φ100mm	φ12mm	99%	8μm

【図2】



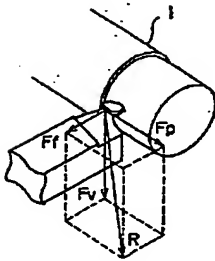
高温引張り試験片形状

【図3】

高温引張り試験条件

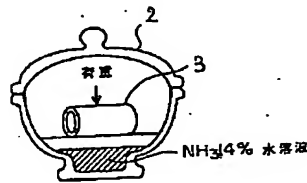
温度 (°C)	昇温時間 (分)	保持時間 (分)	初期歪み速度 (sec <sup>-1</sup> )
400~650	10	5	$8.3 \times 10^{-4}$ , $10^{-3}$ , $10^{-2}$

【図4】



Fv 主分力  
Ff 送り分力  
Fp 荷分力  
R 合力

【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 22 F 1/00

識別記号

6 4 0

6 8 3

6 8 4

6 8 5

6 8 6

6 9 2

6 9 4

F I

C 22 F 1/00

6 4 0 A

6 8 3

6 8 4 A

6 8 4 C

6 8 5 A

6 8 6 Z

6 9 2 A

6 9 4 B

6 9 4 A